

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-201483

(43)Date of publication of application : 22.07.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

(21)Application number : 02-334783

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1990

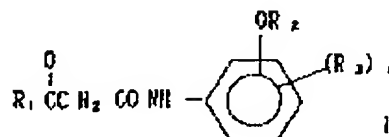
(72)Inventor : SUGIYAMA TAKEKATSU
IGARASHI AKIRA

(54) DIAZO THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a diazo thermal recording material having the high lightfastness of a color-developing picture and the improved uniformity of a color developing layer by using a specific acyl acetanilide compound as a coupling component.

CONSTITUTION: In a diazo thermal recording material having a thermal recording layer composed of a diazo compound, a coupling component, a base and a binding agent on a supporter, a compound shown in formula 1 is used as the coupling component. R1 represents a substitutional or a non-substitutional alkyl group or aryl group in formula. R2 represents a substitutional or non-substitutional alkyl group or aralkyl group. R3 represents a substitutional or non-substitutional alkyl group, alkoxy group, aralkyloxy group, alkylthio group, or aralkylthio group or a substitutional amino group or a halogen atom. It is favorable that R2 and (R3)n have not less than 5C in total, and (n) represents an integer from 0 or 1 to 4, but R3 may differ respectively when (n) is 2 or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-201483

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)7月22日

B 41 M 5/30

6956-2H

B 41 M 5/18

1 0 2 T

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑥ 発明の名称 ジアゾ感熱記録材料

⑦ 特 願 平2-334783

⑧ 出 願 平2(1990)11月30日

⑨ 発 明 者 杉 山 武 勝 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内⑩ 発 明 者 五十嵐 明 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内⑪ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

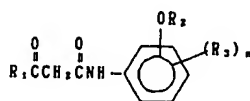
明 細 書

1. 発明の名称 ジアゾ感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) ジアゾ化合物、カップリング成分、塩基および結合剤からなる感熱記録層を支持体上に有するジアゾ感熱記録材料において、該カップリング成分として下記一般式(1)で示されるアシルアセトアニリド化合物を用いることを特徴とするジアゾ感熱記録材料。

(1)



式(1)においてR₁は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表わす。R₂は置換または無置換のアルキル基、またはアラルキル基を表わす。

R₃は置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基または置換アミノ基、ハロゲン

原子を表わす。

R₂と(R₃)_nの合計炭素数は5以上である。

nは1から4の整数を表わし、nが2以上の場合はR₃はそれぞれ異なってもよい。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はジアゾ感熱記録材料に関する。更に詳しくは、ジアゾ化合物、カップリング成分、および塩基からなる黄色発色画像を形成させるジアゾ感熱記録材料に関する。

(従来技術)

感熱記録方法に用いられる記録材料として通常ロイコ発色型感熱記録材料が用いられている。この感熱記録材料は、感熱記録層中に分散されたロイコ染料と酸性物質とのいずれか一方が熱エネルギーにより溶解して発色反応を起すことを利用して、記録材料上に画像が形成されるものである。

この記録材料は記録画像の定着性が低いため、記録後の苛酷な取り扱いや加熱等により予期しない所に発色して、記録画像を汚してしまう欠点を

持っている。

このような欠点のない感熱記録材料として、近年ジアゾ発色型感熱記録材料の研究が活発に行われている。たとえば特開昭57-123086号公報、画像電子学会誌、11、290(1982)等には、ジアゾ化合物、カップリング成分および塩基性成分(熱によって塩基性となる物質も含む)からなる発色成分を含有する記録層を有する記録材料について記録されており、この記録材料によれば、加熱により記録材料上に画像を形成した後、該記録材料に光照射を行って未反応のジアゾ化合物を分解して発色を停止(定着)することができるものである。

しかし、ジアゾ化合物を利用する記録材料においても、記録前の保存段階でプレカップリング(発色反応)が徐々に進み、不本意な着色(カブリ)が発生しがちであった。

この着色(カブリ)を解消するために、種々の改良がなされている。たとえば発色に関与する成分のいずれか一種を不連続粒子(固体分散)の形

をとり、それを殻で覆った通常のカプセルの概念とは異なったものである。そのために発色成分を溶解してカプセルを形成した場合は、発色成分が必ずしもカプセルの芯物質とならずにカプセル化物質と均一に混合し、カプセルの壁界面でプレカップリングが徐々に進行して生保存性が保てず、また発色成分を分散してカプセルを形成した場合は、カプセルの壁が熱融解しないと発色反応を生じないので熱応答性の低下を招くなどの問題があった。更にカプセルを形成した後ワックス状物質あるいは高分子物質を溶解するのに用いた溶媒を除去しなければならぬという製造上の問題もあり充分満足されるものではなかった。

そこで、これらの問題点を解決するための方法として発色反応に関与する成分のうち少なくとも一種を芯物質に含有し、この芯物質の周囲に重合によって壁を形成してマイクロカプセル化する方法(特開昭59-190886号公報、特開昭60-6493号公報)なども提案されている。

ところで、アシルアセトアニリド型の化合物は、

で存在させること、あるいは発色に関与する成分のいずれかを別層として分離(特開昭57-123086号公報)して設けることなどが行なわれている。このことにより成分間の接触を防いでプレカップリングの進行を防止しようとするものである。しかし、いずれにおいても保存性(いわゆる生保存性)は良好に改善されるものの重要な性能の一つである熱応答性(熱に対する融解性)が低下する傾向にある。

さらに、生保存性と熱応答性の両性能を同時に向上させる技術として非極性ワックス状物質(特開昭57-44141号公報、特開昭57-142636号公報)あるいは疎水性高分子物質(特開昭57-192944号公報)を用いていずれか一方の発色成分をカプセル化して他の成分と隔離することが知られている。

これらカプセル化方法はワックス状物質あるいは高分子物質を適当な溶媒で溶解し、この溶液中に発色成分等を溶解するかあるいは分散させてカプセルを形成せしめるものであって、芯物質のま

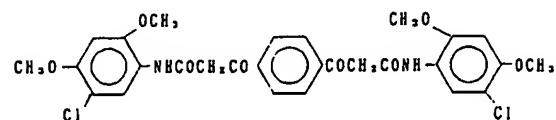
黄～橙色用アゾ色素のカップリング成分として広く用いられているが、得られる画像が必ずしも十分な光堅牢性を持っていない。

画像の光堅牢性を向上させる方法としては、光褪色防止剤や紫外線吸収剤を添加する方法、基質に強く染着させる、溶剤に不溶化(顔料形成)させる方法などが知られている。

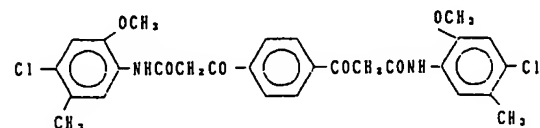
一方、カップリング成分のアニリン部分にCl、OCH₃などを結合させることによって光堅牢性が向上するといわれ、次のような化合物も知られている。

ナフトールAS-LG

(カラーインデックス(CI)No. 37615)

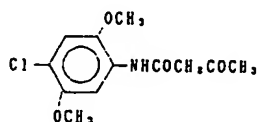


ナフトールAS-L3G



しかしながらこれらの化合物は、油溶性が十分でなく、例えば溶剤や可塑剤に溶かし乳化物を得ようとするとき高濃度の乳化物を得にくいとか、経時で析出して均一、安定な乳化物を得にくいなどの欠点があった。

また、次式のような化合物の使用も知られているが、溶剤には、溶けやすくなるものの低分子で



水溶性が生ずるため、特に塩基と共存させたときには、プレカップリングをおこしやすい欠点を有していた。

(本発明が解決しようとする課題)

本発明はジアゾ感熱記録材料において、発色画像の光堅牢性が高く、かつ地肌汚れの少ない、油溶性の向上したカップリング成分を用いることによって発色層の均一性が向上したジアゾ感熱記録材料を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

n は 0 または 1 から 4 の整数を表わすが n が 2 以上の場合、 R_i はそれぞれ異なってもよい。

R₁、R₂およびR₃に置換している基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン、エステル基、アミド基などがある。

本発明者らは、研究を重ねた結果、上記のカップリング成分を用いることによって発色画像の高い光堅牢性が得られることを見出し、また、地肌の汚れが少なく、安定な感熱記録層が得られることを見出し本発明に至った。

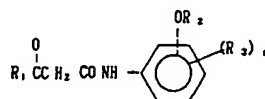
式(1)で表される化合物は、油状物、結晶状態のものいずれからも好ましく選ぶことができる。

また乳化物を得る目的のため適当な溶剤（例えばリン酸トリクレジル、フタル酸ジオクチル）に溶かしたり、補助的に低沸点溶剤（例えば酢酸エチル）に溶かしたりする。

このためこれらの溶剤に適当な溶解度をもって
いることが好ましい。この目的のためには5%以
上の溶解度をもってることが好ましい。

本発明はジアゾ化合物、カップリング成分、塩基および結合剤からなる感熱記録層を支持体上に有するジアゾ感熱記録材料において、カップリング成分として下記一般式(1)で表わされる化合物を用いることを特徴とするジアゾ感熱記録材料により達成された。

(1)



式(1)においてR₁は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表わす。R₂は置換または無置換のアルキル基、またはアラルキル基を表わす。

R は置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基または置換アミノ基、ハロゲン原子を表わす。

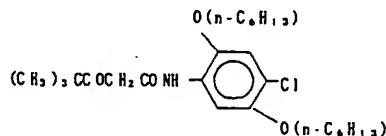
また R_2 と $(R_3)_n$ の合計炭素数は5以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。

水溶性は1%以下であることが好ましい。

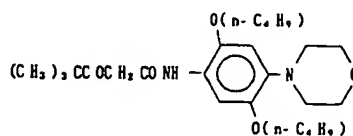
またこれらのカップリング成分は感熱記録層中に $0.05 \sim 5 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲で用いることが好ましいが、発色濃度の点から $0.1 \sim 4 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲で用いられることがより好ましい。

以下に具体例を示すが、本発明がこれらの化合物に限定されないことは言うまでもない。

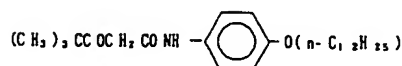
(A)



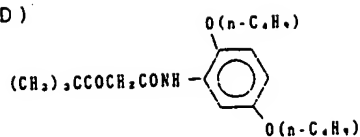
(B)



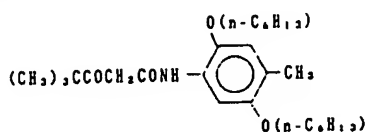
(C)



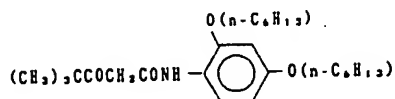
(D)



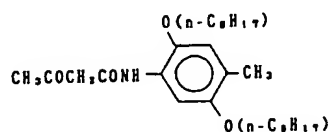
(E)



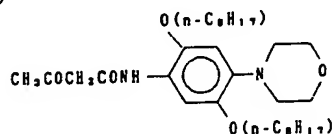
(F)



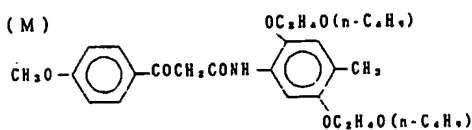
(G)



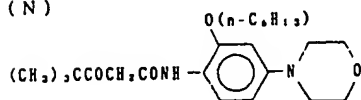
(H)



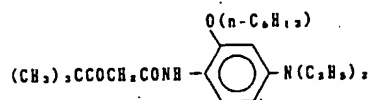
(M)



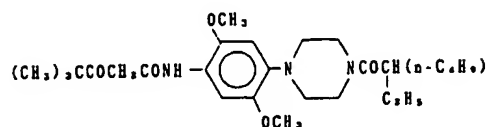
(N)



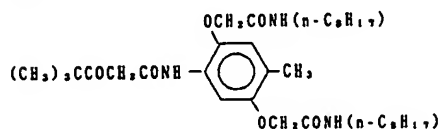
(O)



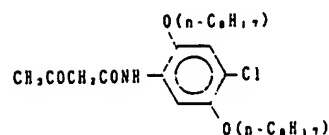
(P)



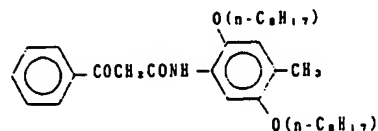
(Q)



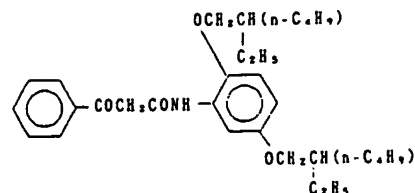
(I)



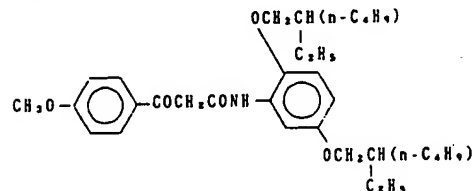
(J)



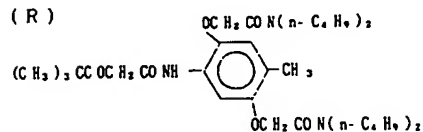
(K)



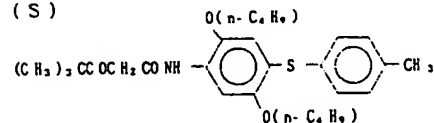
(L)



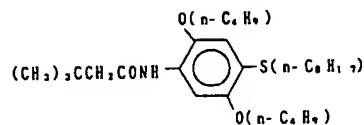
(R)



(S)



(T)

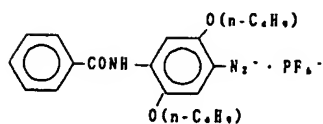
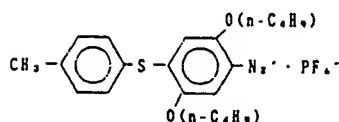
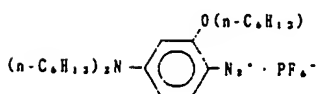
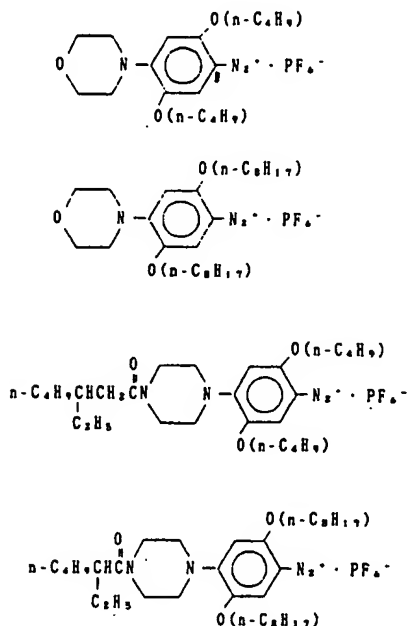


上記本発明に係るカップリング成分は単独で用いてもよいし、あるいは2種以上併用することもできる。2種以上併用することによって経時によるカップリング成分の析出が抑えられ、安定、均一な感熱記録層を形成することができより好ましい。

本発明に用いられるジアゾ化合物としては、塩基性雰囲気で上記カップリング成分と反応を生じ、

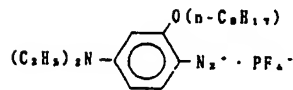
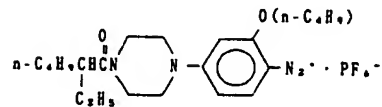
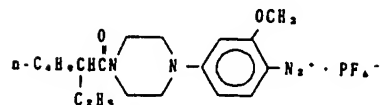
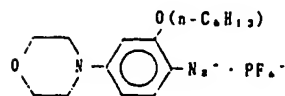
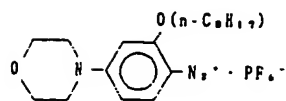
発色するものであれば公知の化合物から任意に選ぶことができる。

具体例としては例えば次のような化合物を挙げることができる。



酸アニオンとしては PF_6^- の他、 BF_4^- 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2^-$ 、 ZnCl_2^- 、芳香族スルホン酸イオンなどが好ましく用いられる。これらのジアゾ化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用することもできる。

これらのジアゾ化合物は通常 0.01 ないし 5 g/m² の範囲で用いることが好ましいが、0.1



ないし 3 g/m² の範囲で用いられることがより好ましい。

本発明に使用される塩基性雰囲気を形成するための塩基性物質としては、一般に有機塩基性物質または加熱によりアルカリを発生する物質の中から任意に選ぶことができる。これらの具体例としては、たとえば、酢酸アンモニウム、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2,4,5-トリフルル-2-イミダゾリン、1,2-ジフェニル-4,4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、1,2-ジトリルグアニジン、1,2-ジシクロヘキシルグアニジン、1,2,3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N,N'-ジベンジルピペラジン、4,4'-ジチオモルフィン、モルホリン

ウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノ-ベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノ-ベンゾチアゾールなどを挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよいしあるいは目的に応じて二種以上併用して用いることもできる。

感熱記録層に用いられる結合剤の例としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビヤゴム、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、カゼイン、スチレン・ブタジエンラテックス、アクリロニトリル・ブタジエンラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステルおよびエチレン・酢酸ビニル共重合体を挙げることができ、これらの化合物は各種エマルジョンの形態で使用される。

結合剤の使用量は、固形分0.5～5 g/m²の範囲である。

感熱記録層は、ジアゾ化合物、カップリング成分、塩基性物質および結合剤を適当な溶媒とともにアトライター、サンドミル等を用いて混合分散

して塗布液を調製したのち、この塗布液を支持体上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビヤ塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布等の塗布法により塗布、乾燥することにより形成することができる。

また、ジアゾ化合物はマイクロカプセル化して用いることもできる。マイクロカプセル化することによってカップリング成分との分離がより良くなりプレカップリングが低減されより好ましい。

マイクロカプセルの形成方法は、既に公知な方法を用いて実施することができる。以下簡単に記載する。

まず上記のジアゾ化合物を適当な有機溶媒に溶解もしくは分散したのち、この溶液または分散液（油性液体）を水性媒体中に乳化分散する。

有機溶媒としては、リン酸エステル、フタル酸エステル、カルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、炭酸エステル、ジアリールエタンなどが用いられる。

次に、乳化分散した油滴の周囲に高分子物質からなる壁を形成する。高分子物質を形成するためのリアクタントは油性液体および／または水性媒体中に添加される。

カプセル壁を形成する高分子物質は常温では不透過性であり、加熱時に透過性となることが必要であり、特にガラス転移温度が60～200℃のものが好ましい。それらの例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体およびこれらの混合系を挙げることができる。

マイクロカプセル形成法としては、界面重合法および内部重合法が適している。

カプセル形成方法の詳細およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号および第3,796,669号の各明細書に記載されている。たとえば、ポリウレアポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、ポリ

イソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第二物質（たとえば、ポリオール、ポリアミン）を水性媒体又はカプセル化すべき油性液体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し、次に加温することにより、油滴界面で高分子形成反応が発生してマイクロカプセル壁が形成される。尚、油性液体中に低沸点の溶解力の強い補助溶剤を添加してもよい。上記第二物質の添加を省略した場合でもポリウレアが生成する。

さらにマイクロカプセルを形成する際に、保護コロイドとして水溶性高分子化合物を用いることができる。水溶性高分子化合物としては、水溶性のアニオン性高分子化合物、ノニオン性高分子化合物および両性高分子化合物が挙げられる。

これらの水溶性高分子化合物は、0.01～10重量%の水溶液として用いられる。

感熱記録層を形成する場合の結合剤溶液中には、さらに熱記録濃度を向上させるための物質を添加することができる。具体的には、融点50～150℃の範囲、好ましくは90℃～130℃の温度

範囲であり、ジアゾ化合物、カップリング成分あるいは塩基性物質と相溶性のよい化合物から選ばれる。たとえば脂肪酸アミド、ケトン化合物、エーテル化合物、尿素化合物、エステルなどが挙げられる。これらの化合物は通常 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子に分散して、固形分 $0.2 \sim 7 \text{ g}/\text{m}^2$ の量で使用する。

また、熱ヘッドに対するスティッキング防止および筆記性を改良する目的で、カオリン、タルク、シリカ、硫酸バリウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の顔料；およびスチレンビーズ、尿素・メラミン樹脂等の微粉末を添加することができる。また同様に、スティッキング防止のために金属石鹼類を使用することもできる。これらの添加剤の添加量は通常、 $0.2 \sim 7 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲である。

なお、上記添加剤の他に安定剤として、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸などを加えることもできる。

記録層は通常、固形分 $2.5 \sim 25 \text{ g}/\text{m}^2$ の範

囲で設けられる。

本発明に用いられる支持体は、上質紙、合成紙、合成樹脂フィルムなど感熱記録材料の支持体として公知の材料から目的に応じて任意に選ぶことができる。たとえば紙支持体としては、アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた熱抽出 $\text{pH} 6 \sim 9$ の中性紙（特開昭55-14281号公報記載）が経時保存性の点で好ましい。その他のものとしては、特開昭57-116687号公報、特開昭58-136492号公報、特開昭58-69091号公報、特開昭58-65695号公報および特開昭59-35985号公報などに記載されている紙などを用いることができる。

以下に、本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。なお、以下の各例において「部」は特に記載のないかぎり「重量部」を意味する。

（実施例）

実施例1

(i) 4-モルホリノ-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート3.5部、トリクレジルホスフェート9部、酢酸エチル20部、トリメチロールプロパントリメタクリレート4部、およびタケネートD-110N（武田薬品工業（株）製）10部を混合、溶解して芯物質溶液を調製した。

この溶液をポリビニルアルコール水溶液（8重量％溶液）65部に加え、 20°C で乳化分散させ平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ の乳化液を得た。この乳化液を 60°C で2時間反応させマイクロカプセル液を得た。

(ii) 4,4-ジメチル-3-オキソペンタン酸2',5'-ジ-*n*-ヘキシルオキシ-4'-クロロアニリド（化合物（A））7部、トリフェニルグアニジン3.5部、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2-エチルヘキサン3.5部、リン酸トリクレジル1部、マレイン酸ジメチル0.5部を酢酸エチル35部に 40°C で溶解した。均一な溶液を得た。これをポリビニルアルコ

ール水溶液（5重量％溶液）60部に加え、ホモジナイザーで乳化分散し平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ のカップリング成分乳化液を得た。

(iii) マイクロカプセル液30部、カップリング成分乳化液18部を混合し、塗布液とした。

(iv) この塗布液を透明平滑なポリエチレンテレフタレートフィルム（ $50 \text{ g}/\text{m}^2$ ）の表面に塗布し、 40°C で30分間乾燥して乾燥重量が $5 \text{ g}/\text{m}^2$ の感熱記録層をもつ感熱記録シートを作製した。

実施例2

カップリング成分として、4,4-ジメチル-3-オキソペンタン酸2',5'-ジ-*n*-ブトキシ-4'-モルホリノアニリド（化合物（B））を用いたほかは実施例1と同様にして感熱記録シートを作製した。

実施例3

ジアゾ化合物として4-トリルチオ-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートを用い、カップリング成分として実

施例2で用いた化合物を用いたほかは実施例1と同様にして感熱記録シートを作製した。

比較例1

カップリング成分として、ナフトールASLG (CI No. 37615) を用いたが酢酸エチルに難溶で乳化物を得ることができなかった。

比較例2

カップリング成分として4-クロロ-2,5-ジブトキシアセトアセトアニリドを用いたほかは実施例1と同様にして感熱記録シートを作製した。

比較例3

カップリング成分として4,4-ジメチル-3-オキシペンタン酸2'-クロロ-5'-オクチルオキシカルボニルアニリドを用いたほかは実施例1と同様にして感熱記録シートを作製した。

実施例1～3、比較例2～3いずれの場合も平滑な感熱記録層が形成された。

次に得られた感熱記録シートを熱板で発色させた。いずれも黄色の画像を得た。

次に画像耐光性の試験を行った。

比較試験は蛍光灯32000ルクス16時間照射条件で行なった。

着色濃度の変化はマクベス反射濃度計(マクベス(株)製)で測定した。

結果を第1表に示す。

第1表

	着 色 濃 度	
	光照射前 画像部(地肌部)	光照射後 画像部(地肌部)
実施例1	1.35(0.24)	1.28(0.19)
2	1.31(0.22)	1.30(0.23)
3	1.26(0.24)	1.25(0.22)
比較例2	1.32(0.45)	1.39(0.52)
3	1.35(0.22)	0.76(0.16)

上記結果から明らかなように、本発明に係るカップリング成分が安定な乳化物を作ること、得られた感熱記録材料がすぐれた画像の光堅牢性を示し、かつ低い地肌の汚れを示すことは明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社